

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI
(c) 2002 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

009707515 **Image available**

WPI Acc No: 1993-401068/ 199350

XRAM Acc No: C93-178599

XRPX Acc No: N93-310384

Ion-conductive solid electrolyte for battery or capacitor - consists of
acrylonitrile denatured polyalkene oxide, inorganic salt and crown ether
NoAbstract

Patent Assignee: UBE IND LTD (UBEI)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 5303905	A	19931116	JP 92149789	A	19920424	199350 B

Priority Applications (No Type Date): JP 92149789 A 19920424

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 5303905	A		5	H01B-001/06	

DIALOG(R)File 347:JAPIO
(c) 2002 JPO & JAPIO. All rts. reserv.

04312205 **Image available**
ION-CONDUCTING SOLID ELECTROLYTE

PUB. NO.: 05-303905 [J P 5303905 A]
PUBLISHED: November 16, 1993 (19931116)
INVENTOR(s): MATSUDA YOSHIHARU
 MORITA MASAYUKI
APPLICANT(s): UBE IND LTD [000020] (A Japanese Company or Corporation), JP
 (Japan)
APPL. NO.: 04-149789 [JP 92149789]
FILED: April 24, 1992 (19920424)
INTL CLASS: [5] H01B-001/06; H01M-006/18; H01M-010/40
JAPIO CLASS: 41.1 (MATERIALS -- Conductive Materials); 14.2 (ORGANIC
 CHEMISTRY -- High Polymer Molecular Compounds); 42.9
 (ELECTRONICS -- Other)
JAPIO KEYWORD: R003 (ELECTRON BEAM)
JOURNAL: Section: E, Section No. 1511, Vol. 18, No. 102, Pg. 90,
 February 18, 1994 (19940218)

ABSTRACT

PURPOSE: To provide excellent ion conductivity and cation ring factor by hardening a composition consisting of acryloyl denatured polyalkylene oxide, inorganic salt, and crown ether compound.

CONSTITUTION: A composition consisting of an acryloyl denatured polyalkylene oxide containing an acryloyl group structure expressed by the formula I and a polyalkylene oxide structure expressed by the formula II; inorganic salt; and crown ether compound is hardened to produce an ion-conductive solid electrolyte. In the formulae I, II, R represents hydrogen or low-grade alkyl group while (n) represents an integer of 1 to 30. In this ion-conductive solid electrolyte, polyalkylene glycol or an organic solvent may be mixed in addition to the above-mentioned three components. A polyalkylene glycol having a molecular weight of 2000 or less is preferable as the polyalkylene glycol.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-303905

(43) 公開日 平成5年(1993)11月16日

(51) Int. Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 B 1/06	A	7244-5G		
H 0 1 M 6/18	E			
10/40	B			

審査請求 未請求 請求項の数1(全5頁)

(21) 出願番号 特願平4-149789

(22) 出願日 平成4年(1992)4月24日

(71) 出願人 000000206

宇部興産株式会社

山口県宇部市西本町1丁目12番32号

(72) 発明者 松田 好晴

宇部市南小羽山町1-11-10

(72) 発明者 森田 昌行

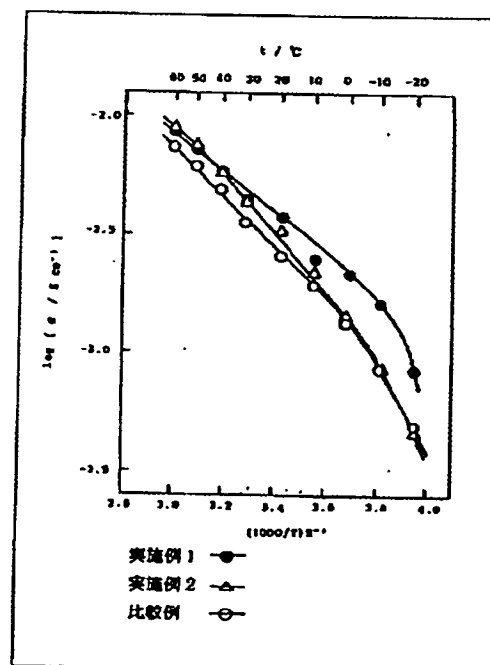
宇部市東小羽山町4-8-43

(54) 【発明の名称】 イオン伝導性固体電解質

(57) 【要約】

【目的】 イオン伝導性及びカチオン輸率が優れた高分子イオン伝導性固体電解質を提供する。

【構成】 アクリロイル変性ポリアルキレンオキシド、無機塩及びクラウンエーテル化合物からなる組成物を、硬化させたことを特徴とするイオン伝導性固体電解質。

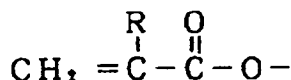


1

【特許請求の範囲】

【請求項1】一般式

【化1】



(式中、R₁ は水素または低級アルキル基を示す) で表わされるアクリロイル基構造と一般式

【化2】



(式中、R₂ は水素または低級アルキル基を示し、n は1~30の整数を示す) で表わされるポリアルキレンオキシド構造とを含有するアクリロイル変性ポリアルキレンオキシド、無機塩及びクラウンエーテル化合物からなる組成物を硬化させたことを特徴とするイオン伝導性固体電解質。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、一次電池、二次電池、エレクトロクロミック表示素子、大容量キャパシターなどの電解質として使用できるイオン伝導性固体電解質に関するものである。

【0002】

【従来の技術及びその問題点】一次電池、二次電池、エレクトロクロミック表示素子、大容量キャパシターなどの電解質としては、従来より液体のものが用いられてきた。しかしながら、液体電解質は、部品外部への液漏れ、電極物質の溶出などが発生しやすいため長期信頼性の問題がある。これに対して、固体電解質はそのような問題がなく、各装置の部品の構成が簡略化でき、更に薄膜化により部品の軽量化、小型化が可能となる利点を有している。これらの特徴は、エレクトロニクスの進展に伴った小型、軽量で信頼性の高い各種部品に対する要求に適合しているため、その開発研究が活発に行われている。

【0003】固体電解質材料としては、従来より、主に無機物、例えばβ-アルミナ、酸化銀、ルビジウム、ヨウ化リチウムなどが知られている。しかし、無機物は任意の形に成形、成膜するのが困難な場合が多く、かつ一般に高価格であるため、実用上は問題が多い。

【0004】一方、高分子物質(ポリマー)は均一な薄膜を任意の形状に容易に加工できる長所があるところから、種々のポリマーを用いた固体電解質がこれまでに提案されている。すなわち、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリエチレンイミン、ポリエピクロルヒドリンなどをベースポリマーとして、Li、Naなどの無機塩との組み合わせからなる固体電解質組成物及びそれらの組成物を用いた電池が既に開示されている(例えば、特開昭55-98480号、同58-108667号、同58-188062号、同58-1880

2

63号、及び米国特許4,576,882号各公報参照)。しかしながら、これらのポリマーと無機塩との組成物は、実用化のためにはイオン伝導性が不十分であり、改善が求められていた。

【0005】例えば、特開昭58-82477号公報では、ポリエチレンオキシド、アルカリ金属塩及び網状構造化可能なポリマーからなる組成物を、網状構造とした固体電解質が開示されている。しかし、ここで用いられているポリエチレンオキシドの分子量が高くアルカリ金属塩と結晶性錯体を形成しやすいため、イオン伝導性が不十分である。また、アクリロイル変性ポリアルキレンオキシドと無機塩からなる組成物、あるいは、さらにポリエチレンアルキレングリコール又は有機溶媒を加えた組成物を硬化させたイオン伝導性固体電解質が開示されている(特開昭63-94501号公報、同63-94563号公報、同63-135477号公報参照)。

【0006】また、ポリ弗化ビニリデンおよびその共重合体などの含フッ素系ポリマーと無機塩を主成分とするイオン伝導体が知られている(特開昭59-149601号公報、特開昭60-31554号公報参照)。

【0007】また、高分子量ポリエチレンオキシドに、クラウンエーテルを添加する方法も知られている(J. Electrochem. Soc., vol. 137, 3830 (1990))。これらの固体電解質においては、イオン伝導性ととも重要な特性であるカチオン輸率が低い問題点がある。すなわち、無機塩の解離により生じたカチオン及びアニオンの両方の移動がイオン伝導性に寄与すると考えられるが、電池などへの応用の場合、アニオンの移動は電解質の安定性を低下させる欠点がある。そのため、カチオンによるイオン伝導性の寄与の割合、すなわち、カチオン輸率ができるだけ高いことが望ましい。

【0008】このカチオン輸率を向上させる方法として、例えば、特開昭61-47713号公報では、メタクリル酸リチウムとメチルエーテルオリゴエチレンオキシドメタクリル酸エステルとの共重合体を用いた固体電解質が開示されている。しかしながら、この固体電解質はカチオン輸率が高いもののイオン伝導性が低い欠点がある。

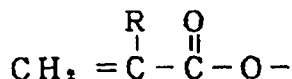
40 【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、イオン伝導性及びカチオン輸率が優れた高分子イオン伝導性固体電解質を提供する。

【0010】

【問題解決のための技術的手段】本発明は、一般式

【化1】

50 (式中、R₁ は水素または低級アルキル基を示す) で表

わされるアクリロイル基構造と一般式

〔化2〕



(式中、R₂ は水素または低級アルキル基を示し、nは1~30の整数を示す) で表わされるポリアルキレンオキシド構造とを含有するアクリロイル変性ポリアルキレンオキシド、無機塩及びクラウンエーテル化合物からなる組成物を硬化させたことを特徴とするイオン伝導性固体電解質に関する。

【0011】本発明におけるアクリロイル変性ポリアルキレンオキシドの具体例としては、例えば、トリエチレングリコールモノアクリレート、テトラエチレングリコールモノアクリレート、ポリエチレングリコールモノアクリレート、メトキシテトラエチレングリコールモノアクリレート、フェノキシテトラエチレングリコールモノアクリレート、メトキシポリエチレングリコールモノアクリレート、トリエチレングリコールモノメタクリレート、ポリエチレングリコールモノメタクリレート、メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート、ポリエチレングリコールシナメート、ポリエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールトリメチロールプロパントリアクリレート、及び上記の化合物中のエチレングリコール構造をプロピレングリコール構造に替えた化合物などを用いることができる。上記アクリロイル変性ポリアルキレンオキシドの分子量は、特に制限はなく、通常、分子量200~10000、好ましくは250~3000のものが用いられる。また、上記アクリロイル変性ポリアルキレンオキシドは、二種以上併用することができる。

【0012】本発明における無機塩の具体例としては、LiClO₄、LiI、LiSCN、LiBF₄、LiAsF₆、LiCF₃SO₃、LiPF₆、NaI、NaClO₄、NaSCN、NaBr、KI、CsSCN、AgNO₃、CuCl₂、Mg(ClO₄)₂、などのアルカリ金属あるいはアルカリ土類金属の1種を含む無機塩を用いることができる。また、第4級窒素を含むアンモニウム塩、すなわち、(CH₃)₄NSCN、(CH₃)₄NClO₄、(CH₃)₄NCl、(C₂H₅)₄NBr、(CH₃)₄NBF₄、(C₂H₅)₄NSCN、(C₂H₅)₄NClO₄、(C₂H₅)₄NCl、(C₂H₅)₄NBr、(C₂H₅)₄NCF₃SO₃、(C₂H₅)₄NCl、(C₂H₅)₄NBr、(C₂H₅)₄NBF₄などの無機塩を用いることができる。

【0013】上記の無機塩の含有量は、アクリロイル変性ポリアルキレンオキシド及びポリアルキレングリコールのアルキレンオキシドユニット(以下、EOと略称する)に対して、(無機塩/EO)×100(モル%)が

好ましくは0.05~50モル%、より好ましくは0.1~30モル%となる量である。上記無機塩の含有量が多すぎると、過剰の無機塩が解離せず、単に混在するのみになり、このためイオン伝導性が逆に低下する。また、含有量が少なすぎても、解離するイオンの数が少なくなり、イオン伝導性が低下する。また、上記無機塩は、2種以上併用することができる。

【0014】本発明におけるクラウンエーテルの具体例としては、1,4,7,10-テトラオキサシクロデカン、1,4,7,10,13-ペンタオキサシクロペンタデカン(以下、15Cr5と略)、1,4,7,10,13,16-ヘキサオキサシクロオクタデカン、2,3,11,12-ジベンゾ-1,4,7,10,13,16-ヘキサオキサシクロオクタデカン-2,11-ジエン、2,3,11,12-ジシクロヘキシル-1,4,7,10,13,16-ヘキサオキサシクロオクタデカンなどを用いることができる。

【0015】本発明においては、上記のアクリロイル変性ポリアルキレンオキシド、無機塩及びクラウンエーテルの3成分に加えて、ポリアルキレングリコールあるいは有機溶媒を添加してもよい。ポリアルキレングリコールとしては、分子量が2000以下のものが好ましく、例えば、テトラエチレングリコール、ヘキサエチレングリコール、オクタエチレングリコール、及びそれらのモノあるいはジメチルエーテル、並びに上記の化合物のエチレングリコール構造をプロピレングリコール構造に替えた化合物を挙げることができる。

【0016】有機溶媒の具体例としては、プロピレンカーボネート、γ-ブチロラクトン、エチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、テトラヒドロフラン、アセトニトリル、ジメトキシエタン、ジメチルスルホキシド、ジオキソラン、スルホランなどを挙げることができる。ポリアルキレングリコールあるいは有機溶媒の含有量は、前記アクリロイル変性アルキレンオキシドに対して、好ましくは500重量%以下、さらに好ましくは400重量%以下である。上記ポリアルキレングリコールあるいは有機溶媒の含有量が多すぎると、硬化物の機械的性質が低下し、実用上好ましくない。ポリアルキレングリコールは、2種以上併用することができる。

【0017】本発明のイオン伝導性固体電解質は、ポリアルキレングリコールあるいは有機溶媒の添加により、可塑化によるイオン伝導性が向上するとともに、また、前記のアクリロイル変性ポリアルキレンオキシド、無機塩及びクラウンエーテルの各成分と、ポリアルキレングリコールあるいは有機溶媒との相互作用により、イオン伝導性及びカチオン輸率などが向上する効果がある。

【0018】前記の各成分から成る本発明の組成物を硬化させる方法としては、好ましくは、加熱する方法、あるいは紫外線、可視光線、電子線などの活性光線を照射する方法が用いられる。

【0019】上記の加熱する方法による場合は、必要ならば、上記組成物に、開始剤として過酸化物例えばベンゾイルパーオキサイド、メチルエチルケトンパーオキサイド、ジイソプロピルパーオキシカーボネートなどを添加しておくのが好ましい。

【0020】また、上記の活性光線を照射する方法による場合は、必要ならば、上記組成物に、光重合開始剤としてベンゾイン、2-メチルベンゾイン、トリメチルシリルベンゾフェノン、4-メトキシベンゾフェノン、ベンゾインメチルエーテル、アセトフェノン、アントラキノン、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノンなどを添加しておくことが好ましい。

【0021】また、上記組成物を硬化、薄膜化させる方法としては、アルミニウム、ステンレスなどの金属あるいはガラスなどの基材に、上記組成物を、例えばローラーコーティング、ドクターブレード、バーコーダ、シクルスクリーン、またはスピンコーティングなどの手段を用いて均質な厚さになる用に塗布して塗布膜を形成し、該塗布膜を加熱するかあるいは該塗布膜に活性光線を照射して、硬化、薄膜化させる方法を挙げることができる。

【0022】

【発明の効果】本発明のイオン伝導性固体電解質は、イオン伝導性とカチオン輸率が優れており、一次電池、二次電池、エレクトロクロミック表示素子、大容量キャパシターなどに好適に用いることができる。

【0023】

【実施例】以下に本発明の実施例を説明する。実施例におけるイオン伝導度は、交流法(10KHz, 10mV)により、20~60℃の範囲で測定した。また、カチオン輸率は、起電力法及びIsothermal transient ionic current (ITIC)法の二つの方法により測定した。起電力法においては、無機塩の濃度(X)を変えた濃淡電池を作製し、この電池の起電力を測定し、この値によりアニオン輸率を算出し、さらに、カチオン輸率を求めた。ITIC法においては、ステンレス電極を用いたセルによりカチオン移動度、及び、リチウム電極を用いたセルにより

アニオン移動度をそれぞれ求め、それらより輸率を算出した。

【0024】実施例 1

モノマーとして側鎖にポリエチレンオキシド(EO鎖)をもつメトキシポリエチレングリコールメタクリレート(新中村化学工業(株)製M-90G)1.35gとポリエチレングリコールジメタクリレート(新中村化学工業(株)製9G)0.45gの混合物に、 LiBF_4 のプロピレンカーボネート溶液(LiBF_4 濃度1.0mol/dm³)4.20g、及びクラウンエーテルとして15Cr5のプロピレンカーボネート溶液(15Cr5濃度0.1mol/dm³)0.067gを加えた。次に、光重合開始剤として、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノンを0.4wt%を加え、紫外線ランプ6W(東芝製FL6BLB)でUV光を900秒間照射し重合させた。これにより、透明のポリエチレンオキシド-グラフトポリメタクリル酸メチル複合膜(厚み1.0mm)を得た。測定温度に対するイオン伝導度の対数のプロットを図1に示した。また、ITIC法によるカチオン輸率を表2に示した。

【0025】実施例2

実施例1において、15Cr5のプロピレンカーボネート溶液の濃度0.1mol/dm³とした以外は、同様にして透明のポリエチレンオキシド-グラフトポリメタクリル酸メチル複合膜(厚み1.0mm)を得た。測定温度に対するイオン伝導度の対数のプロットを図1に示した。また、起電力法によるカチオン輸率を表1に、及びITIC法によるカチオン輸率を表2に示した。

【0026】比較例

実施例1において、15Cr5を添加しなかった以外は、同様にして透明のポリエチレンオキシド-グラフトポリメタクリル酸メチル複合膜(厚み1.0mm)を得た。測定温度に対するイオン伝導度の対数のプロットを図1に示した。また、起電力法によるカチオン輸率を表1、およびITIC法によるカチオン輸率を表2に示した。

【0027】

【表1】

No.	15Cr5の濃度(mol/dm ³)	カチオン輸率(起電力法)
実施例2	1.0	0.81
比較例	0	0.40

【表2】

No.	15Cr5の濃度(mol/dm ³)	カチオン輸率(ITIC法)
実施例1	0.1	0.69
実施例2	1.0	0.69
比較例	0	0.40

【図面の簡単な説明】

トである。

【図1】 測定温度に対するイオン伝導度の対数のプロット

【図1】

